

(12) NACH DEM VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



525419

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

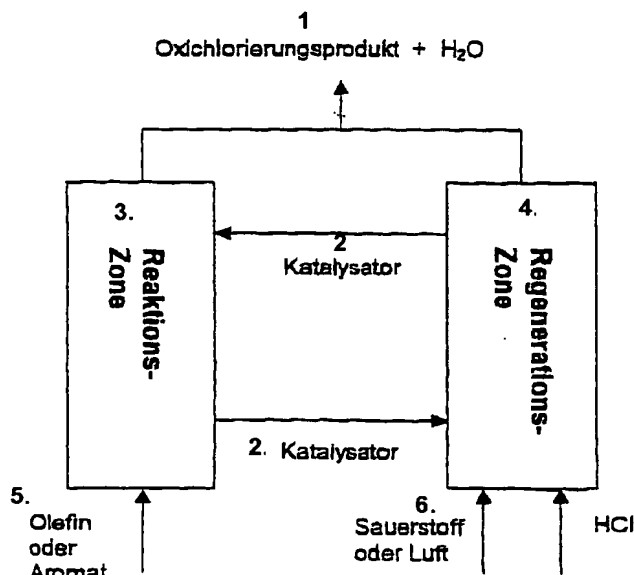
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018395 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 17/156, 19/045
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008846
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 2003 (08.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 38 811.3 23. August 2002 (23.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AUSTRIA WIRTSCHAFTSSERVICE GESELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Ungargasse 37, A-1030 Wien (AT).
- (71) Anmelder und
- (72) Erfinder: VOIGT, Andreas [AT/AT]; Märzstrasse 120/23-24, A-1150 Wien (AT). WINTER, Franz [AT/AT]; Schwartzstrasse 54/7/13, A-2500 Baden (AT). KOZEK, Martin [AT/AT]; Antonsgasse 14, A-2531 Gaaden (AT).
- (74) Anwalt: ALBRECHT, Thomas; Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OXYCHLORINATION OF OLEFINS AND AROMATICS BY A NOVEL CONCEPT OF FLUIDIZED BED REACTION

(54) Bezeichnung: OXICHLORIERUNG VON OLEFINEN UND AROMATEN UNTER VERWENDUNG EINES NEUARTIGEN WIRBELSCHICHT-REAKTORKONZEPTE



- 1...OXYCHLORINATION PRODUCT + H₂O
2...CATALYST
3...REACTION ZONE
4...REGENERATION ZONE
5...OLEFIN OR AROMATIC
6...OXYGEN OR AIR

(57) Abstract: The invention concerns a method for continuous oxichlorination of olefins and aromatics, said method consisting in reacting olefins and aromatics as constituents (a) with oxygen and hydrochloric gas as constituents (b) in the presence of a copper salt catalyst in a reactor. The invention is characterized in that the constituents (a) and (b) are separately introduced in the space in the reaction zones and in the regeneration zones of the reactor. The reaction zone comprises a higher catalyst concentration in oxidized form when the solid matter is introduced than when it is extracted. The regeneration zone contains a higher catalyst concentration in reduced form when the solid matter is introduced than when it is extracted. The constituents (a) are set in the reaction zones and the constituents (b) in the regeneration zones.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein kontinuierliches Verfahren zur Oxichlorierung von Olefinen und Aromaten, umfassend die Umsetzung von Olefinen und Aromaten als Komponente (a) mit Sauerstoff und Chlorwasserstoff als Komponente (b) in Gegenwart eines festen Kupfersalzkatalysators in einem Reaktor, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Komponenten (a) und (b) räumlich voneinander getrennt in Reaktionszonen und Regenerationszonen des Reaktors einspeist, wobei die Reaktionszone am Feststoffeintritt eine höhere Konzentration des Katalysators in oxidiert Form als am Feststoffaustritt aufweist, und die Regenerationszone am Feststoffeintritt eine höhere Konzentration

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Oxichlorierung von Olefinen und Aromaten unter Verwendung eines neuartigen Wirbelschicht-Reaktorkonzeptes

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Oxichlorierung von Olefinen und Aromaten unter Verwendung eines speziellen Wirbelschicht-Reaktorkonzeptes.

Die Oxichlorierung von Olefinen und Aromaten mittels Sauerstoff und Chlorwasserstoff ist ein an sich bekanntes Verfahren, das beispielsweise in Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Deutschland, 2002, Kapitel 2.3 und S. Sai Prasad, B. S. Prasad, M. S. Ananth, *Parameter Estimation in Fixed-Bed Reactor Operating under Unsteady Stat: Oxychlorination of Ethylene*, Ind. Eng. Chem. Res., Band 40, Seiten 5487-5495, Indian Institute of Chemical Technology, 2001, dem US-Patent 3,148,222 und in Beyer, Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart beschrieben ist.

Diese Verfahren werden unter heterogener Katalyse mit einem Kupfersalz-Katalysator durchgeführt (siehe z.B. S. Wachi, Yousuke Asai, *Kinetics of 1,2-Dichlorethane Formation from Ethylene an Cupric Chloride*, Ind. Eng. Chem. Res., Band 33, 25 Seiten 259-264, Japan, 1994).

Von großtechnischer Bedeutung ist insbesondere die Oxichlorierung von Ethylen. Diese ist Gegenstand der DE 43 03 086 und der JP 59016835. Dabei wird 1,2-Dichlorethan (Ethylen-

dichlorid, EDC) unter Verwendung eines Kupferchloridkatalysators erhalten. Hierbei läuft folgende Bruttoreaktion ab.



Die Umsetzung erfolgt in Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren typischerweise bei 200°C bis 240°C und erhöhtem Druck. Die Synthese erfolgt als heterogenkatalysierte Reaktion mit CuCl_2 als Katalysator. Dieses CuCl_2 ist mit einem Massenanteil von 3 bis 7% auf einem Trägermaterial (häufig Al_2O_3) aufgebracht. Die Edukte Ethylen, Sauerstoff (als Luft oder Reinsauerstoff) und Chlorwasserstoff werden dabei dem Reaktor gemeinsam im untersten Bereich desselben zugeführt. Um eine Information über die Umsätze der Edukte zu haben, wird ein geringer stöchiometrischer Überschuss von Ethylen und Sauerstoff eingestellt. Das Kopfprodukt des Oxichlorierungsreaktors besteht aus 1,2-Dichlorethan und Wasserdampf als Hauptkomponenten und nicht umgesetzten Ethylen, Sauerstoff sowie HCl . Bei der direkten Kühlung mit Wasser in der nachgeschalteten Quenche wird Chlorwasserstoff aus dem Gemisch ausgewaschen. Nach anschließender Kondensation von Produkt und Wasser kann das Produkt abgezogen werden. Nicht kondensierbare Gase werden entweder als Kreisgas rückgeführt oder fallen als Abgas an. Ein Teil des Kreisgases muss zur Erhaltung des Systemdrucks jedoch immer ausgeschleust werden. Das Produkt enthält noch gelöstes Wasser, welches mittels Destillation entfernt wird.

Bei den im Stand der Technik bekannten Verfahren wird der Reaktor entweder in der so genannten „Kreisgasfahrweise“, welche mit reinem Sauerstoff arbeitet, oder in der so genannten „Luftfahrweise“ betrieben, bei der als Sauerstoffquelle Luft eingesetzt wird.

Bei beiden Verfahren kommt es zur Bildung von Oxidationsnebenprodukten wie CO_2 und CO . Diese Nebenprodukte verschlechtern die Rohstoffausbeuten und verursachen Kosten bei ihrer Entsorgung und belasten die Umwelt in Form von Abgasen. Der Katalysator wird nicht im optimalen Maße ausgenutzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oxichlorierung von Olefinen und Aromaten bereitzustellen, bei dem die Menge der bei der Reaktion anfallenden Nebenprodukte verringert, der Verlust von Olefinen bzw. Aromaten und Sauerstoff sowie die Abgasmenge minimiert und die Reinheit des erzeugten Produkts gesteigert wird, so dass sich die Kosten für die Reinigung des Produkts (z.B. durch Destillation) verringern.

Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Oxichlorierung von Olefinen und Aromaten, umfassend die Umsetzung von Olefinen und Aromaten als Komponente (a) mit Sauerstoff und Chlorwasserstoff als Komponente (b) in Gegenwart eines festen Kupfersalzkatalysators in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten (a) und (b) räumlich voneinander getrennt in Reaktionszonen und Regenerationszonen des Reaktors einspeist, wobei die Reaktionszone am Feststoffeintritt eine höhere Konzentration des Katalysators in oxidiert Form als am Feststoffaustritt aufweist, und die Regenerationszone am Feststoffeintritt eine höhere Konzentration des Katalysators in reduzierter Form als am Feststoffaustritt aufweist, und wobei die Komponente (a) in die Reaktionszonen und die Komponente (b) in die Regenerationszonen eingespeist werden.

Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren näher erläutert:

Figur 1 veranschaulicht die vorgenannte Kreisgasfahrweise, die bei der Oxichlorierung nach dem Stand der Technik angewendet wird.

Figur 2 veranschaulicht die Luftfahrweise.

Figur 3 zeigt schematisch einen Reaktoraufbau für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei der Reaktor so genannte Reaktions- und Regenerationszonen aufweist.

Figur 4 zeigt eine Ausführungsform des Reaktors zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit interner Katalysatorzirkulation.

Figur 5 zeigt eine weitere Ausführungsform des Reaktors zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit interner Katalysatorzirkulation.

Figur 6 zeigt eine weitere Ausführungsform des Reaktors zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit interner Katalysatorzirkulation.

Figur 7 zeigt Querschnittsformen für den Reaktor gemäß Figuren 4, 5 und 6.

Figur 8 zeigt eine Ausführungsform des Reaktors zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit getrennten Behältern.

Figur 9 zeigt ein Nomogramm der Katalysatorumlauftrate.

Figur 10 zeigt den in dem Ausführungsbeispiel verwendeten Reaktoraufbau.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung eines Reaktors, welcher so genannte Reaktions- und Regenerationszonen aufweist. Die Edukte, d.h. die Olefine und die Aromaten, einerseits und der Sauerstoff und der Chlorwasserstoff andererseits werden dabei zonenspezifisch und somit örtlich voneinander getrennt zugegeben. Damit wird eine höhere Ausnutzung des Katalysators möglich, da bei diesem neuartigen Wirbelschicht-Reaktorkonzept Olefin/Aromat und Sauerstoff nur noch in geringem Umfang in direktem Kontakt miteinander stehen, so dass es zu einem Rückgang der Nebenproduktbildung und einer Erhöhung der Ausbeute des Oxichlorierungsprodukts kommt. Überdies kann das erfindungsgemäße Verfahren bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer „Reaktionszone“ eine Zone des Reaktors verstanden, die am Feststoffeintritt eine höhere Konzentration des Katalysators in oxidierter Form als am Feststoffaustritt aufweist. Verwendet man beispielsweise Kupferchlorid als Katalysator, so sollte dieser am Feststoffeintritt die Komponenten CuCl_2 , CuCl und CuO in den nachfolgend angegebenen Verhältnissen umfassen:

0,1 bis 0,5 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0 bis 0,1 mol CuCl/kgKat ; 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat

und vorzugsweise

0,35 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,02 mol CuCl/kgKat ; 0,02 mol CuO/kgKat

Am Feststoffaustritt betragen diese Verhältnisse

0,1 bis 0,2 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,2 bis 0,3 mol $\text{CuCl}/\text{kg Kat}$; 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat

und vorzugsweise

0,1 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,3 mol CuCl/kgKat ; 0 mol CuO/kgKat

5 Unter einer „Regenerationszone“ wird eine Zone des Reaktors verstanden, welche am Feststoffeintritt eine niedrigere Konzentration des Katalysators in oxidierten Form als am Feststoffaustritt aufweist. Entsprechend umfasst der Katalysator am Feststoffeintritt:

10 0,1 bis 0,2 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,2 bis 0,3 mol CuCl/kgKat ; 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat

und vorzugsweise

0,1 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,3 mol CuCl/kgKat ; 0 mol CuO/kgKat

und am Feststoffaustritt im Allgemeinen:

15 0,2 bis 0,5 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0 bis 0,1 mol CuCl/kgKat ; 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat

und vorzugsweise

0,4 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,05 mol CuCl/kgKat ; 0,05 mol CuO/kgKat .

20 Wie bereits erwähnt werden die Edukte räumlich voneinander getrennt in diese Reaktions- bzw. Regenerationszonen eingeleitet.

Dabei werden die Olefine und die Aromaten in die Reaktionszonen und Sauerstoff bzw. Luft und Chlorwasserstoff in die Regenerationszonen eingeleitet.

25

In den Reaktionszonen wird der Kupferkatalysator, welcher Kupfer in seiner zweiwertigen Form (Cu^{2+}) enthält, zu Kupfer(I)-haltigen Formen reduziert. Der reduzierte Katalysator verlässt die Reaktionszone durch Zirkulation und gelangt in
5 eine Regenerationszone.

In den Regenerationszonen werden Sauerstoff bzw. Luft und Chlorwasserstoff eingeleitet. Dort wird der Katalysator wieder in seine Ausgangsform überführt, d.h. Kupfer(I)-Salze werden zu Kupfer(II)-Salzen oxidiert. Der regenerierte Katalysator verlässt anschließend die Regenerationszone durch
10 Zirkulation und gelangt wieder in eine Reaktionszone.

Als Katalysator kann jeder an sich bekannte und bei Oxichlorierungsverfahren verwendbare Kupfersalz-Katalysator eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren CuCl_2 als Katalysator.
15

Die Katalysatorzirkulationsrate wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mittels Steuerung der Fluidisierung in den einzelnen Reaktorzonen eingestellt. Im Allgemeinen beträgt die Katalysatorzirkulationsrate 1 bis 150 Tonnen/Stunde Katalysator pro Tonne/Stunde Produkt (z.B. 1,2-Dichlorethan) und vorzugsweise etwa 55 Tonnen/Stunde Katalysator pro Tonne/Stunde Produkt (bei einem CuCl_2 -Gehalt von 5 Massenprozent im oxidierten Katalysator).
20

Durch entsprechende Einstellung der Katalysatorzirkulationsrate wird gewährleistet, dass die gasförmigen Edukte in Zonen eingeleitet werden, in denen das Katalysatorbett angereicherte Reaktionspartner enthält.
25

Um das Katalysatorbett in Umlauf zu versetzen bedarf es einer treibenden Kraft. Der Katalysatorumlauf wird durch unter-

schiedliche Gasgeschwindigkeiten in den einzelnen Bereichen oder Zwangsförderung (Pumpen) realisiert.

Gasgeschwindigkeitsunterschiede von 0,01 m/s bis 0,1 m/s zwischen Reaktions- und Regenerationsseite können die nötige
5 Zirkulationsrate bewirken. Die Geometrie der Durchtrittsfläche zwischen den Zonen ist dabei mitbestimmend.

Das Verhältnis der Gasgeschwindigkeiten kann zwischen 1/1,1 und 1/1,3 liegen.

Die Asymmetrie in der Fluidisierung wird durch die unterschiedlichen Gasmengen in den Zonenquerschnitten eingestellt.
10

Entscheidend ist die flächenbezogene Gasbelastung ($\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$) also die Gasgeschwindigkeit (m/s). Wenn sich der Querschnitt ändert, so ändert sich bei gleich bleibender Gasmenge die Gasgeschwindigkeit.

15 Bei Betrieb der Oxichlorierung mit Kreisgasfahrweise kann auch das Kreisgas als Fluidisierungsgas dienen. Als Kreislaufgas werden die gasförmigen, nicht kondensierbaren Nebenprodukte (CO_2 , CO), Inertgase (N_2 , Ar) sowie die nicht umgesetzten Edukte (Ethylen und Sauerstoff) verwendet.

20 Die Katalysatorumlauftrate kann aufgrund der Druckverteilung über die Reaktorbereiche gemessen werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Katalysatorumlauftrate im Allgemeinen

30 bis 140 t/h Katalysatorumlauf pro t/h Produkt (z.B. 1,2-Dichlorethan)
25

und vorzugsweise

50 t/h Katalysatorumlauf pro t/h Produkt (z.B. 1,2-Dichlorethan; entspricht 100% der Chlorzufuhr aus regeneriertem Katalysator)

Der erreichte Katalysatorumlauf bestimmt die Aufteilung der Edukte auf die Zonen und zwar wie folgt:

Ist kein Katalysatorumlauf vorhanden, so werden die Edukte entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion gleichmäßig über den gesamten Querschnitt zugegeben.

Können zum Beispiel nur 50% des zur Chlorierung des eingesetzten Ethylens Chlors über regenerierten Katalysator einer Reaktionszone zugeführt werden (weil die Zirkulationsrate dementsprechend gering ist), so sind 50% der HCl bzw. Sauerstoffmenge dem Reaktionszonen zuzuführen. Damit muss aber auch die halbe Menge des Ethylens in die Regenerationszonen eingeleitet werden.

Kann aufgrund einer ausreichenden Zirkulationsrate das gesamte Chlor (100%) in Form von regeneriertem Katalysator zugeführt werden, so ist eine völlige Trennung der Edukte einzustellen. (=100% des eingesetzten Ethylens strömen den Reaktionszonen zu, 100% des eingesetzten HCl und Sauerstoffs strömen den Regenerationszonen zu).

Der nötige Katalysatorumlauf ergibt sich aus der zuzuführenden Chlormenge, entsprechend der gewünschten Produktionsmenge.

Dies wird in dem Nomogramm gemäß Figur 9 veranschaulicht. Die darin enthaltenen Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle:

%CuCl ₂ (Massen %)	mol/kgKat (samt Trägermaterial)	Katalysatorumlauf t Kat / t EDC	Produktionsmenge	t/h EDC 10	t/h EDC 12	t/h EDC 14	t/h EDC 15	t/h EDC 16
				10	12	14	15	16
2,00	0,15	135		1349	1618	1888	2023	2158
3,00	0,22	90		899	1079	1259	1349	1438
4,00	0,30	67	Katalysator- Umlaufrate	674	809	944	1011	1079
5,00	0,37	54		539	647	755	809	863
6,00	0,45	45		450	539	629	674	719
7,00	0,52	39		385	462	539	578	616

Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Olefine bzw. Aromaten und das Oxidationsmittel Sauerstoff nicht mehr in direktem Kontakt miteinander stehen, ist die Bildung von Oxidationsprodukten wie CO₂ und CO gehemmt. Das erhöht die Umsetzung zum gewünschten Produkt und senkt die Abgasmenge.

Die Betriebstemperaturen sind bei dieser Fahrweise zwangsläufig niedriger und betragen 190°C bis 210°C.

Solche niedrigeren Reaktionstemperaturen werden dadurch ermöglicht, dass den Edukten am Ort ihrer Zugabe der Reaktionspartner (d.h. der Katalysator in der jeweiligen Zusammensetzung) in erhöhter Konzentration für die Reaktion zur Verfügung steht. Dadurch steigt die Selektivität der Reaktion zugunsten einer erhöhten Produktbildung, wie beispielsweise 1,2-Dichlorethan aus Ethylen. Der Trennaufwand (Energieeinsatz) in den nachgeschalteten Reinigungskolonnen wird dadurch gesenkt. Die zu entsorgende (verbrennende) Menge an höher siedenden Nebenprodukten sinkt, was wiederum die Abgasbilanz der ganzen Anlage verbessert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die Gaszuführungen derart angeordnet, dass Olefin und Sauerstoff/HCl nicht (oder nur in sehr geringem Maße) in Kontakt kommen. Andererseits führt bereits eine nur unvollständige Trennung der Edukte zu

erheblichen Vorteilen gegenüber den im Stand der Technik bekannten Verfahren. Dies bedeutet, dass die Eduktverteilung flexibel eingestellt werden kann. Mithin kann die Aufteilung jedes einzelnen Eduktes auf die Reaktions- bzw. Regenerationsbereiche über einen Bereich von einer gleichmäßigen Verteilung bis hin zu einer völligen Trennung erfolgen.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dies dadurch erzielt, dass auch in den Reaktionszonen Gasverteiler für Sauerstoff und HCl vorhanden sind.

Entsprechend können auch alternativ oder kumulativ Gasverteiler für das Olefin in den Regenerationszonen vorgesehen werden.

Die Strömungsrichtung des Katalysatorbetts in der Reaktionszone ist keinen Beschränkungen unterworfen, das heißt es kann sowohl gegen die Blasenauftiegsrichtung als auch im Sinne der Blasenauftiegsrichtung strömen.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Ausführungsbeispiel

Als Reaktor wurde die in die Figur 10 dargestellte Ausführungsform zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit interner Katalysatorzirkulation verwendet.

Die Höhe des Reaktors betrug 0,5 m und sein Durchmesser 0,1 m.

In den Reaktor wurden 3,1 kg Katalysator eingebracht.

5 Anschließend wurden Ethylen und Sauerstoff/HCl in den Reaktor eingespeist, wobei die Trennung der Edukte folgendermaßen realisiert wurde:

Als Gasverteilerboden wurde eine poröse Platte („Fritte“), die in der Mitte abgeteilt ist, verwendet. Durch die linke Hälfte wurde Ethylen und Stickstoff eingeleitet. Der Stick-
10 stoff dient der Variierung der Fluidisierungs-Asymmetrie, da die Eduktmengen entsprechend ihrer Stöchiometrie eingehalten werden müssen. Durch die rechte Hälfte wurde Sauerstoff und HCl eingeleitet (siehe Figur 10). Dadurch ist die räumliche Trennung realisiert. (Diese Ausführungsform ist auch in der
15 Großanlage möglich. Diese Konstruktion ist sehr billig und einfach. Sie kann in bestehende Anlagen eingebaut werden, das heißt, es muss nicht zwingend ein neuer Reaktor gekauft werden.)

Der Gesamtgasvolumenstrom durch den Reaktor betrug 0,6 m³/h
20 bis 1 m³/h bei Gasgeschwindigkeiten im Bereich von 0,02 m/s bis 0,03 m/s. Hierbei wurden zwischen Reaktions- und Regenerationsseite Druckdifferenzen im Bereich von 1 mbar bis 3 mbar gemessen bei einer Katalysatorumlauftrate von 0,04 kg/s.

PATENTANSPRÜCHE

1. Kontinuierliches Verfahren zur Oxichlorierung von Olefi-
nen und Aromaten, umfassend die Umsetzung von Olefinen
5 und Aromaten als Komponente (a) mit Sauerstoff und Chlor-
wasserstoff als Komponente (b) in Gegenwart eines festen
Kupfersalzkatalysators in einem Reaktor, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t, dass man die Komponenten (a)
und (b) räumlich voneinander getrennt in Reaktionszonen
10 und Regenerationszonen des Reaktors einspeist, wobei die
Reaktionszone am Feststoffeintritt eine höhere Konzentra-
tion des Katalysators in oxidiertem Form als am Fest-
stoffaustritt aufweist, und die Regenerationszone am
Feststoffeintritt eine höhere Konzentration des Katalysa-
15 tors in reduzierter Form als am Feststoffaustritt auf-
weist, und wobei die Komponente (a) in die Reaktionszonen
und die Komponente (b) in die Regenerationszonen einge-
speist werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
20 zusätzlich die Komponente (b) in die Reaktionszone einge-
speist wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass zusätzlich die Komponente (a) in die Regenerations-
zone eingespeist wird.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man als Katalysator Kupferchlorid verwen-
det.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator am Feststoffeintritt der Reaktionszone 0,1 bis 0,5 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0 bis 0,1 mol CuCl/kgKat und 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat umfasst.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,35 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,02 mol CuCl/kgKat und 0,02 mol CuO/kgKat umfasst.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator am Feststoffaustritt der Reaktionszone 0,1 bis 0,2 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,2 bis 0,3 mol CuCl/kgKat und 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat umfasst.
10
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,1 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,3 mol CuCl/kgKat und 0 mol CuO/kgKat umfasst.
- 15 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator am Feststoffeintritt der Regenerationszone 0,1 bis 0,2 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,2 bis 0,3 mol CuCl/kgKat ; 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,1 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,3 mol CuCl/kgKat und 0 mol CuO/kgKat umfasst.
20
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator am Feststoffaustritt 0,2 bis 0,5 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0 bis 0,1 mol CuCl/kgKat und 0 bis 0,1 mol CuO/kgKat umfasst.
25
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,4 mol $\text{CuCl}_2/\text{kgKat}$; 0,05 mol CuCl/kgKat und 0,05 mol CuO/kgKat umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorzirkulationsrate 1 bis 60 Tonnen/Stunde Katalysator pro Tonne/Stunde Produkt beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass
5 die Katalysatorumlauftrate 55 Tonnen/Stunde Katalysator pro Tonne/Stunde Produkt beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen den Gasgeschwindigkeiten zwischen den Reaktions- und Regenerationszonen 0,01 m/s bis
10 0,1 m/s beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Gasgeschwindigkeiten 1/1,1 bis 1/1,3 beträgt.

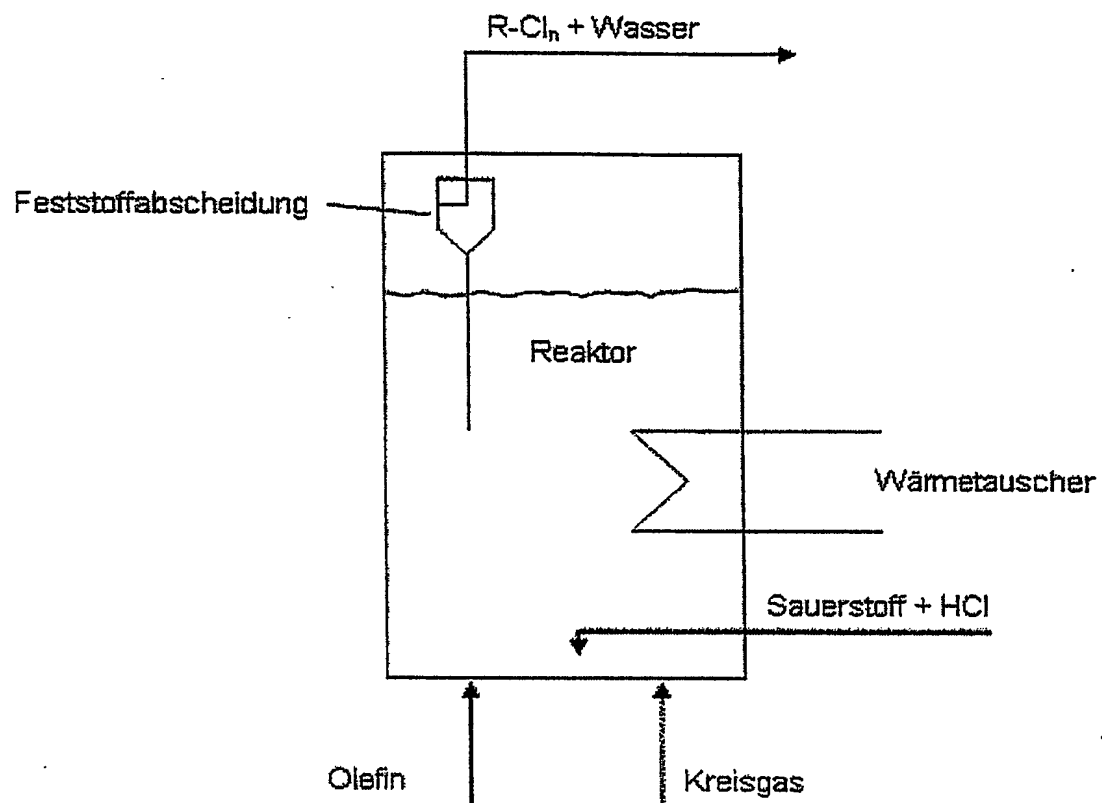


Fig. 1

2/10

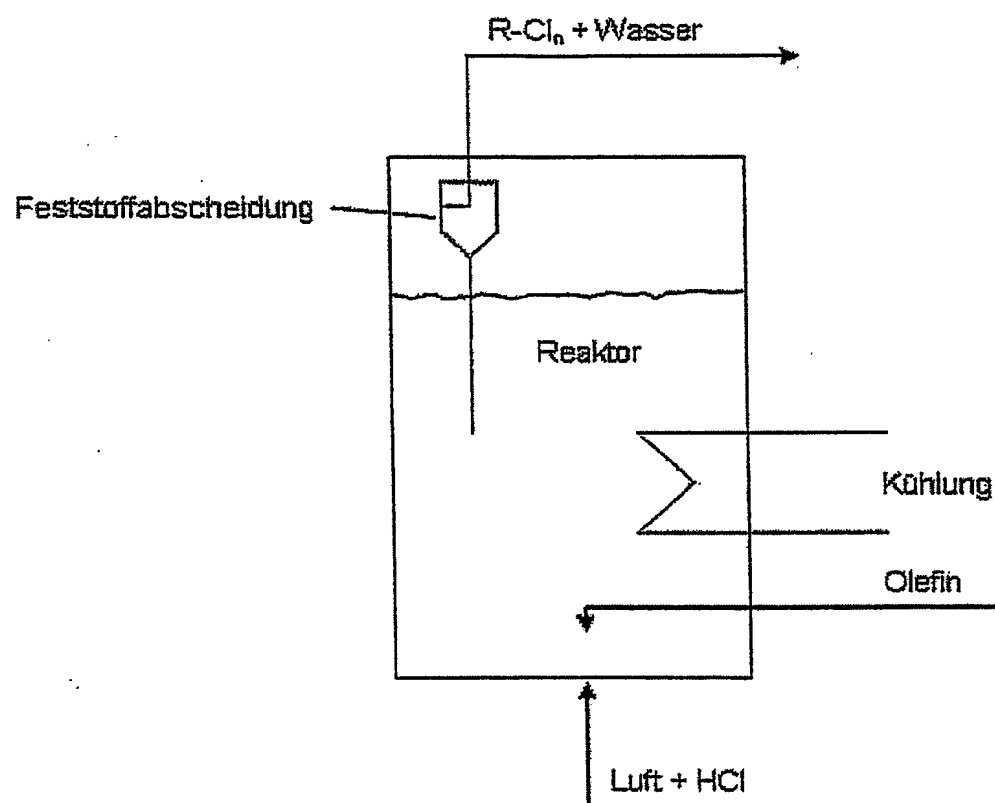


Fig. 2

3/10

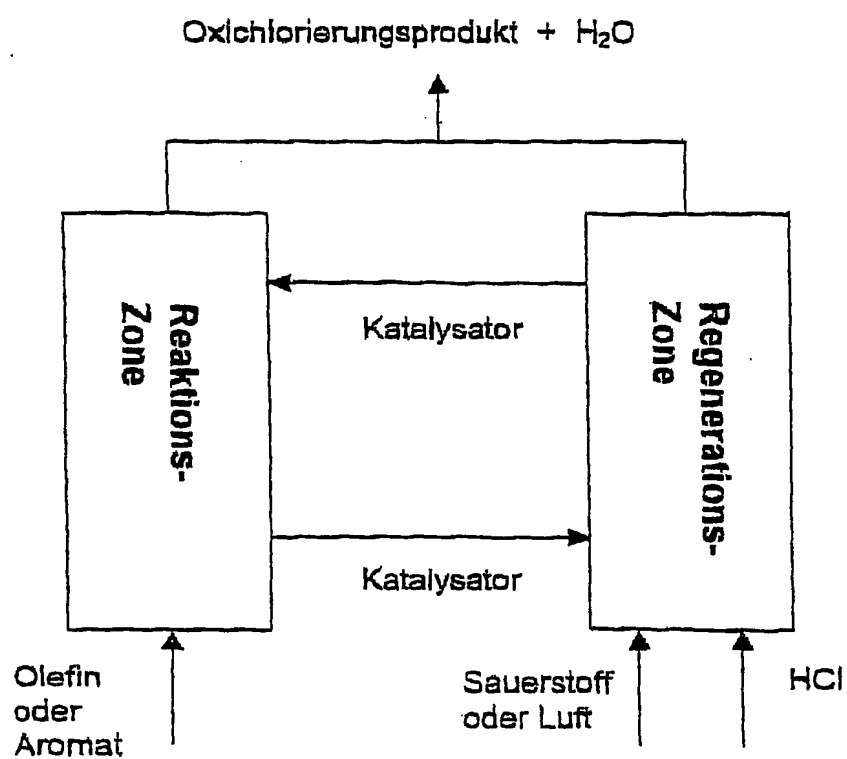


Fig. 3

4/10

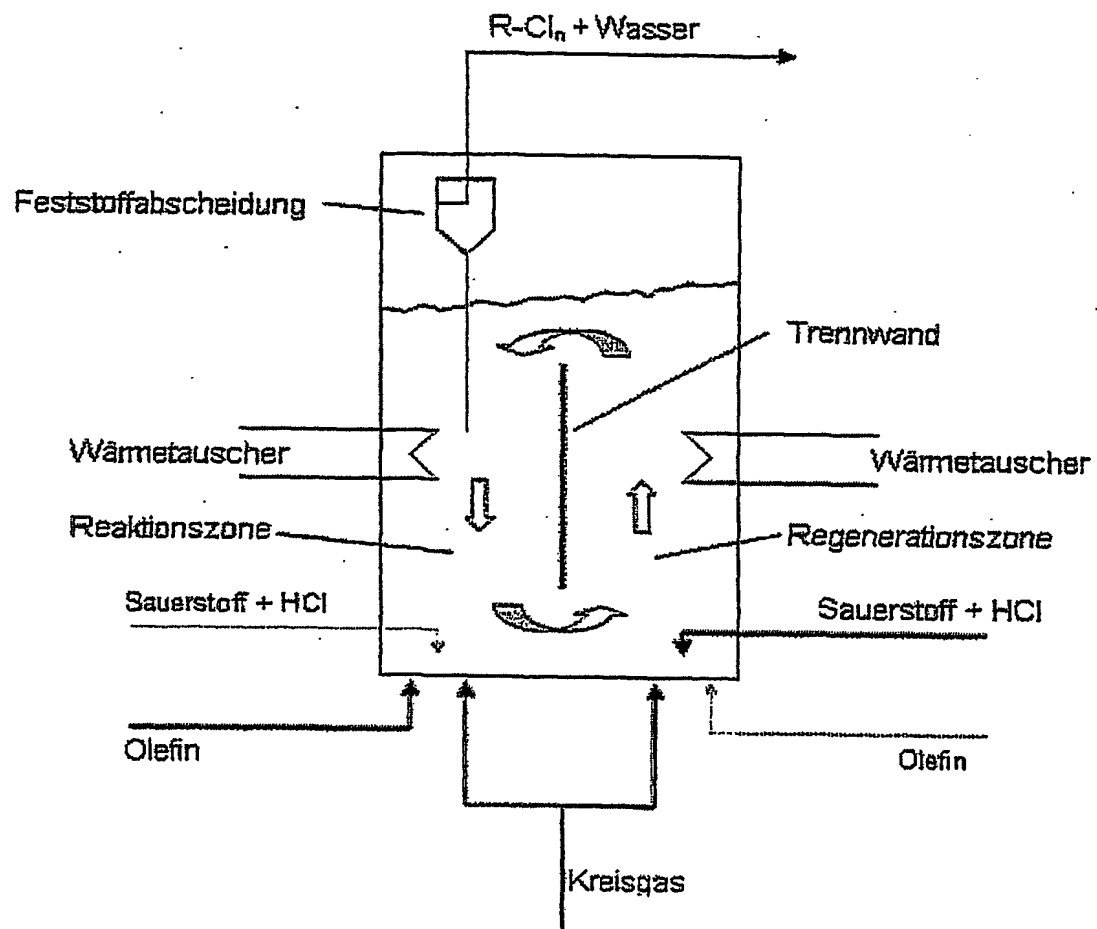


Fig. 4

5/10

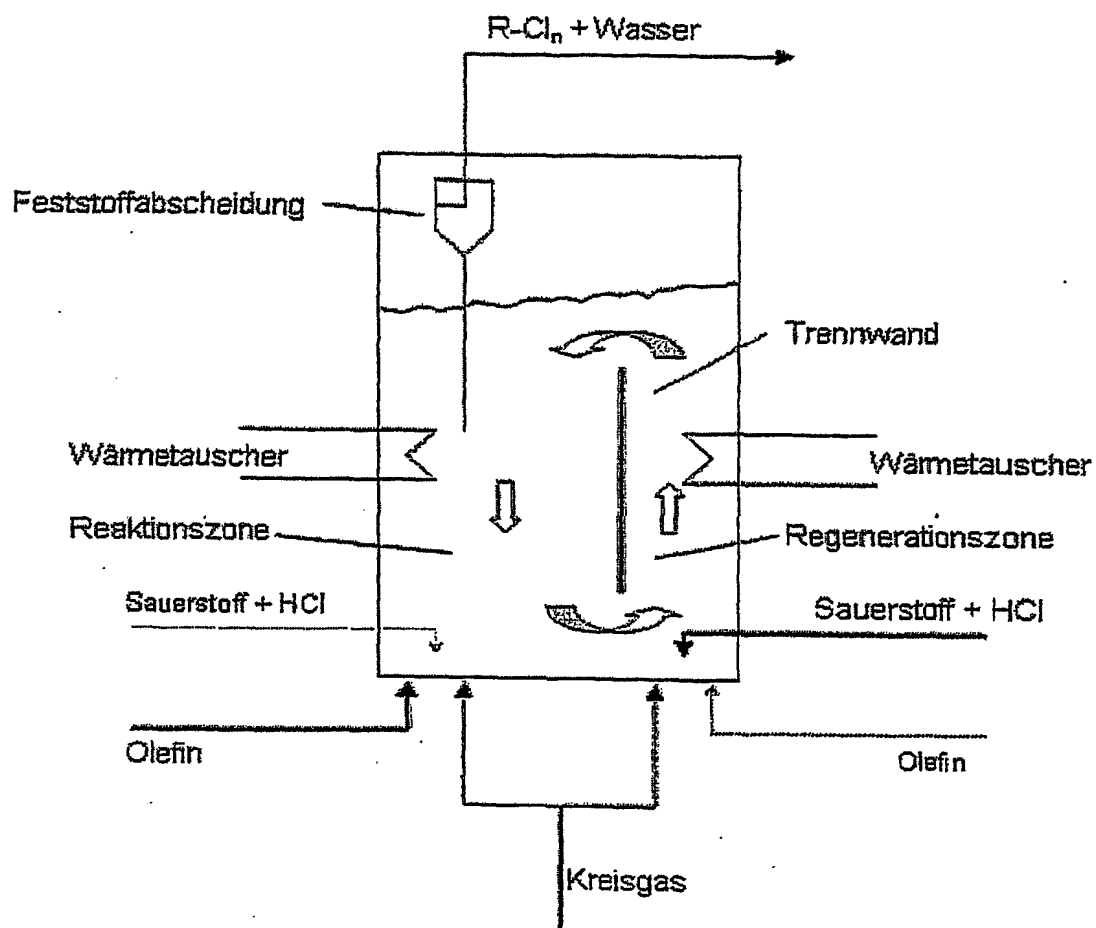


Fig. 5

6/10

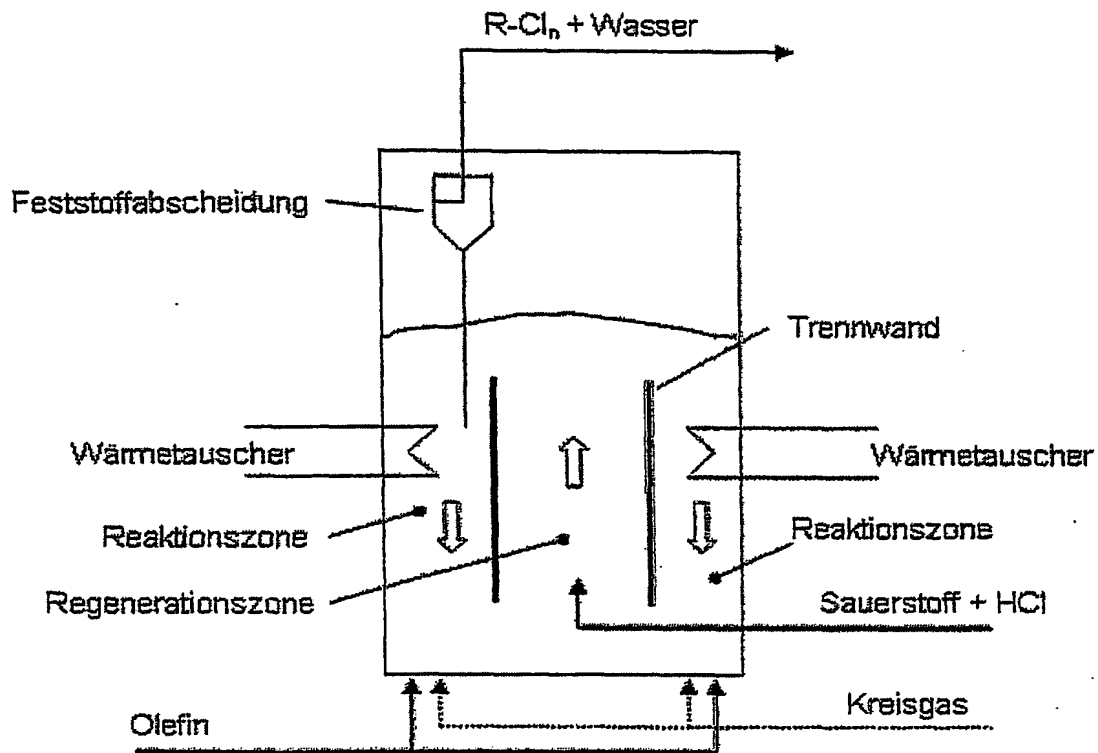


Fig. 6

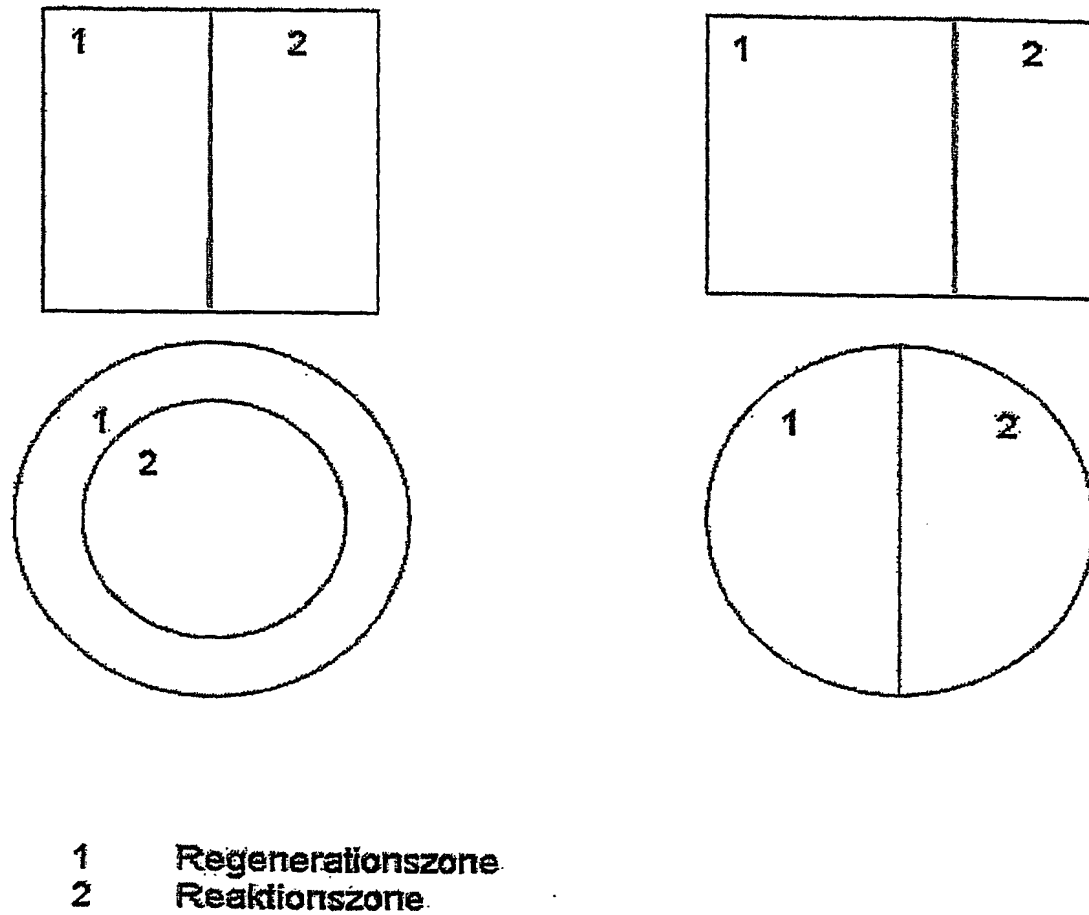


Fig. 7

8/10

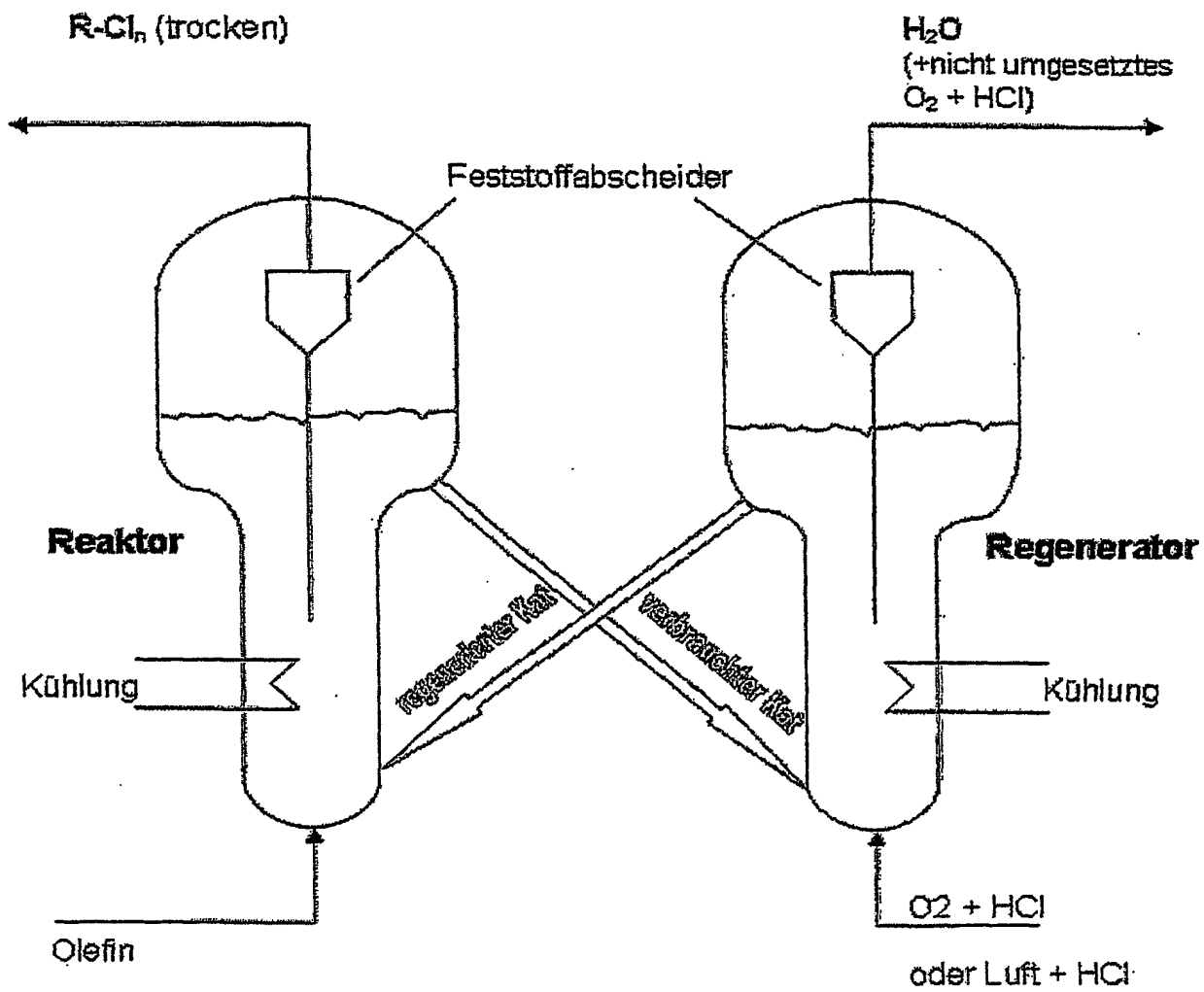


Fig. 8

Nomogramm Katalysatorumlauftrate

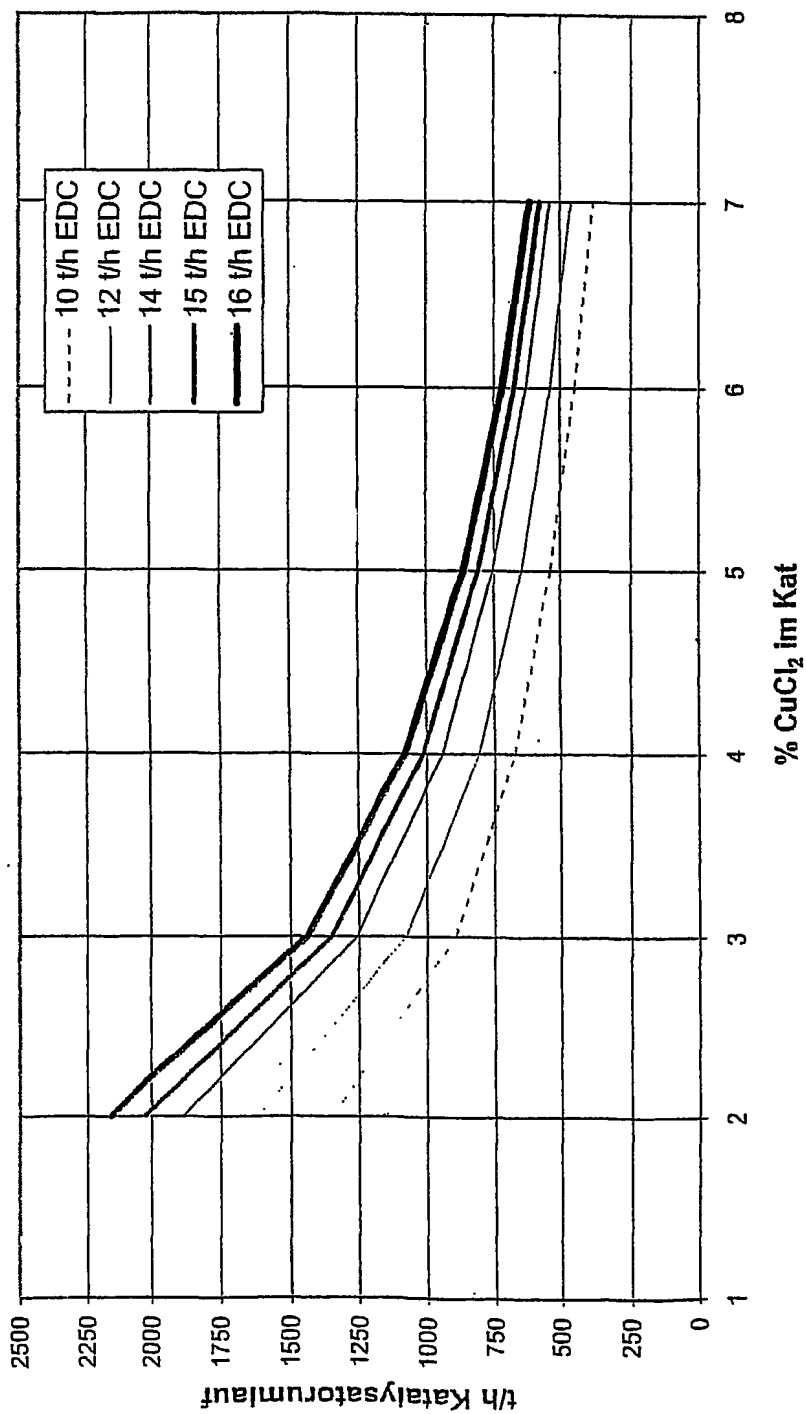


Fig. 9

10/10

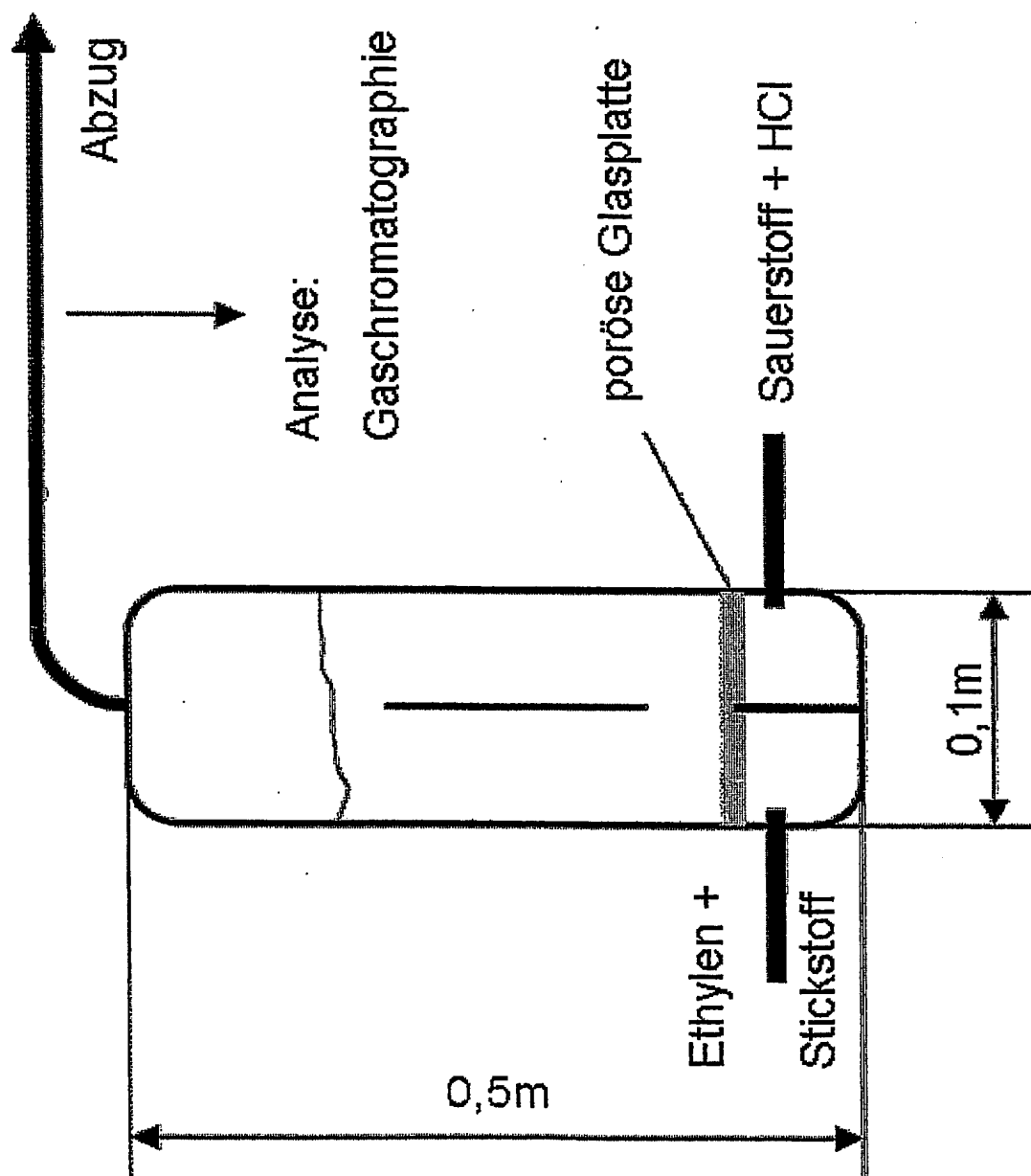


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C17/156 C07C19/045

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 521 382 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 7 January 1993 (1993-01-07) the whole document	1, 4
X	US 4 861 562 A (ROWE FREDERICK) 29 August 1989 (1989-08-29) column 5, line 1 - line 31; figure 2	1
A	US 4 691 031 A (PAUSTIAN JOHN E ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) column 5, line 29 - line 30; claim 1	1
A	WO 96 15066 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA) 23 May 1996 (1996-05-23) claim 1	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2003

Date of mailing of the international search report

11/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08846

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 11026 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA) 27 March 1997 (1997-03-27) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/08846

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0521382	A	07-01-1993	EP 0521382 A2 JP 5262680 A	07-01-1993 12-10-1993
US 4861562	A	29-08-1989	AU 535985 B2 AU 6298780 A DE 3066294 D1 EP 0027690 A1 IN 154758 A1 ZA 8006093 A	12-04-1984 30-04-1981 01-03-1984 29-04-1981 15-12-1984 30-12-1981
US 4691031	A	01-09-1987	NONE	
WO 9615066	A	23-05-1996	WO 9615066 A1	23-05-1996
WO 9711026	A	27-03-1997	US 5639436 A AU 7249096 A CA 2232598 A1 DE 69612009 D1 DE 69612009 T2 EP 0851834 A1 ES 2157010 T3 JP 11511433 T NO 981288 A PL 325836 A1 PT 851834 T WO 9711026 A1	17-06-1997 09-04-1997 27-03-1997 12-04-2001 25-10-2001 08-07-1998 01-08-2001 05-10-1999 20-05-1998 03-08-1998 30-08-2001 27-03-1997

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08846

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C17/156 C07C19/045

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 521 382 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 7. Januar 1993 (1993-01-07) das ganze Dokument	1,4
X	US 4 861 562 A (ROWE FREDERICK) 29. August 1989 (1989-08-29) Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 31; Abbildung 2	1
A	US 4 691 031 A (PAUSTIAN JOHN E ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01) Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 30; Anspruch 1	1
A	WO 96 15066 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA) 23. Mai 1996 (1996-05-23) Anspruch 1	1
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08846

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 97 11026 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA) 27. März 1997 (1997-03-27) Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08846

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0521382	A	07-01-1993	EP	0521382 A2	07-01-1993
			JP	5262680 A	12-10-1993
US 4861562	A	29-08-1989	AU	535985 B2	12-04-1984
			AU	6298780 A	30-04-1981
			DE	3066294 D1	01-03-1984
			EP	0027690 A1	29-04-1981
			IN	154758 A1	15-12-1984
			ZA	8006093 A	30-12-1981
US 4691031	A	01-09-1987	KEINE		
WO 9615066	A	23-05-1996	WO	9615066 A1	23-05-1996
WO 9711026	A	27-03-1997	US	5639436 A	17-06-1997
			AU	7249096 A	09-04-1997
			CA	2232598 A1	27-03-1997
			DE	69612009 D1	12-04-2001
			DE	69612009 T2	25-10-2001
			EP	0851834 A1	08-07-1998
			ES	2157010 T3	01-08-2001
			JP	11511433 T	05-10-1999
			NO	981288 A	20-05-1998
			PL	325836 A1	03-08-1998
			PT	851834 T	30-08-2001
			WO	9711026 A1	27-03-1997